

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-329412
(43)Date of publication of application : 29.11.1994

(51)Int.Cl.

C01F 7/44

(21)Application number : 05-143020 (71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD
(22)Date of filing : 20.05.1993 (72)Inventor : KAMEDA ISAO
YAMANISHI OSAMU
MURAKAMI MITSUAKI

(54) PRODUCTION OF ALPHA-ALUMINA

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an α -alumina having structure close to a regular system and excellent chipping resistance.

CONSTITUTION: Aluminum hydroxide is baked in the presence of a fluorine compound to obtain an alumina having α -configuration content of 10 to <100% and F content of 50-3,000ppm. The objective α -alumina having D/H of 1-3 and an average primary particle size of 1-10 μ m is obtained by further baking the obtained alumina in the presence of boron compound at 800-1500°C for \geq 1hr.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-329412

(43) 公開日 平成6年(1994)11月29日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 F 7/44		9040-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平5-143020	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成5年(1993)5月20日	(72) 発明者	亀田 績 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内
		(72) 発明者	山西 修 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内
		(72) 発明者	村上 光明 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 α -アルミナの製造方法

(57) 【要約】

【構成】 フッ素化合物の存在下に水酸化アルミニウムを焼成し、 α 化率10%~100%未満、F含有量50ppm~3000ppmのアルミナとなし、次いでこのアルミナを調素化合物の存在下、焼成温度800℃~1500℃、1時間以上焼成することを特徴とする。D/Hが1~3、平均一次粒子径が1 μ m~10 μ mの α -アルミナの製造方法。

【効果】 等軸晶形に近い形状と優れた耐チップ性を有する α -アルミナを提供する。

(2)

特開平6-329412

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素化合物の存在下に水酸化アルミニウムを焼成し、 α 化率10%～100%未満、F含有量50ppm～3000ppmのアルミナとなし、次いでこのアルミナを珪素化合物の存在下、焼成温度800℃～1500℃、1時間以上焼成することを特徴とするD/Hが1～3、平均一次粒子径が1 μ m～10 μ mの α -アルミナの製造方法。

【請求項2】 珪素化合物の存在下に焼成するアルミナの α 化率が20%～90%であることを特徴とする請求項1記載の α -アルミナの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、水酸化アルミニウムを特定の珪化剤の存在下、二段階焼成することにより、等軸晶形に近い形状と優れた耐チップング性を有する α -アルミナの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】アルミナ粉末はプラグやICアルミナ基板等の電子部品そして耐火物、研磨剤或いは各種のセラミックス原料として使用されている。この様なアルミナ粉末は断面が容易に入手し得る点より通常パイヤー法により得られた α -アルミナ粉末が使用されている。該方法に於いては、過飽和アルミン酸ソーダ溶液に種子としての水酸化アルミニウムを添加し、水酸化アルミニウムを析出させた後、これを濾過、水洗し、ロータリーキルンや流動乾燥焼成炉或いはトンネルキルン等の焼成設備で約1000℃～1500℃の温度で焼成し、 α -アルミナを得る。

【0003】一般に α -アルミナを低温、或いは短時間に得る目的より、少量のフッ素化合物や珪素化合物或いは塩素化合物等の所謂珪化剤の存在下に焼成を行うことは公知である。しかしながら従来この方法で製造された α -アルミナはC軸垂直方向に結晶が発達した板状品より形成されるため、研磨剤や流動性や充填性の要求される用途、例えば樹脂用充填材や成形精度を要求されるセラミック成形体原料として他の無機粉末に比較し不利であった。

【0004】また、該アルミナ粉末は原料である水酸化アルミニウムから α -アルミナへの焼成過程に於いて個々の一次粒子が強固に結合凝集した二次凝集粒を形成するため、上記用途の原料に供するに際しては通常、ボールミルや振動ミル或いはビーズミル等により所望粒子径まで粉砕が行われるが、かかる粉砕、混合過程でアルミナは二次凝集粒子だけでなく一次粒子自体も摩砕（チップング）され、非常に微小な粒子が生成する。この様な微小粒子はセラミックス成形体原料として用いる場合には焼成過程でバインダーのガス抜けを阻害し、焼結密度を低下せしめるとか欠陥（ボイド）の生成の原因になる。さらに、微小粒子が凝集粒子となり研磨性能の低下やスラ

2

リー流動性の低下の原因となり、研磨材や樹脂充填材の用途には不適であった。

【0005】特公平4-65012号公報には、「ホウ素及び/またはフッ素を含有する化合物形態の珪化剤添加のもとに α -アルミナへの転移に要する以上の温度まで水酸化アルミニウムを焼成することによって結晶アルミナ（ α -アルミナ）を製造する方法に於いて、水酸化アルミニウムが、Al、O、を基準とする比率で0.1重量%以下、好ましくは0.05重量%以下のNa、O濃度を持ち、アンモニア（NH₃）を含む珪化剤が添加されており、結晶アルミナの少なくとも80%の結晶が1～10 μ m、好ましくは3～8 μ mの大きさであり、かつD/Hの比がせいぜい2を示すものであること；を特徴とする結晶アルミナを製造する方法」が記載されている。上記方法により得られた α -アルミナはC軸垂直方向のみならずC軸水平方向にも結晶成長した球状（サイコロ状）、所謂、等軸晶形のアルミナが得られるものの、チップング改良効果の点で満足しえるものではない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】かかる条件下に鑑み、本発明者等は、焼成後のアルミナの結晶が約1 μ m～約10 μ mであり、直径Dに対する高さHの比（D/H）が1～3の比較的等軸晶形に近い球状、或いはサイコロ状に近い形状を有し、且つ粉砕によっても微粒子の生じにくい耐チップング性の優れたアルミナを歩留まり良く製造する方法を見出すことを目的とし鋭意検討した結果、水酸化アルミニウムを特定条件で焼成する場合には、上記特性を満足するアルミナが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明はフッ素化合物の存在下に水酸化アルミニウムを焼成し、 α 化率10%～100%未満で、F含有量50ppm～3000ppmのアルミナとなし、次いでこのアルミナを珪素化合物の存在下、焼成温度800℃～1500℃、1時間以上焼成することを特徴とするD/Hが1～3、平均一次粒子径が1 μ m～10 μ mの α -アルミナの製造方法を提供するにある。

【0008】以下、本発明方法をさらに詳細に説明する。本発明方法に適用される水酸化アルミニウムはパイヤー法により得られたものが使用される。原料水酸化アルミニウムの粒子形状は特に制限されない。本発明に於いて、原料水酸化アルミニウムはフッ素化合物の存在下、該水酸化アルミニウムが α 化率10%～100%未満、好ましくは α 化率20%～90%まで焼成する（以下、この段階での焼成を一次焼成と表現する場合がある）。

【0009】フッ素化合物としては、当該分野に於いて、珪化剤として公知のフッ素含有物質であれば良く、

(3)

特開平6-329412

3

例えば HF 、 AlF_3 、 CaF_2 、 NaF 或いは Na_2AlF_6 等が使用される。これらは原料水酸化アルミニウム中に混合添加してもよく、また定量的に焼成炉中に供給する方式をとってもよく、一次焼成後のアルミナの α 化率が10%~100%未満で、アルミナ中のF含有量が50ppm~3000ppm、より好ましくは100ppm~1000ppmの範囲であればよい。

【0010】焼成方法は特に制限されないが、工業的にはロータリーキルンやトンネルキルン等で実施すればよく、また焼成温度、時間も特に制限されないが、一般的には焼成温度約800℃~1300℃、1時間~5時間の範囲で実施される。

【0011】フッ素化合物の存在下に於いて、原料水酸化アルミニウムを α 化率10%~100%未満で、F含有量が50ppm~3000ppmの範囲になるまで焼成したアルミナは、次いで珪素化合物の存在下、焼成温度800℃以上で、焼成後のアルミナが α アルミナとなるまで焼成する（以下、この段階での焼成を二次焼成と表現する場合がある）。

【0012】該焼成は上記条件、即ち珪素化合物の存在下、 α アルミナとなし得る条件であれば特に制限されないが、工業的にはロータリーキルンやトンネルキルン等で実施すればよく、また焼成温度、時間も特に制限されないが、一般的には焼成温度約800℃~1500℃、好ましくは900℃~1200℃、1時間~5時間の範囲で実施される。工業的にはフッ素化合物の存在下で焼成後、同一焼成炉で連続的に珪素化合物を添加し焼成することが、エネルギーコスト削減の点から推奨されるが、これに制限されるものではない。

【0013】本発明に於いては珪素化合物の存在下での焼成時にC軸垂直方向の結晶成長と並行してC軸水平方向の成長が促進されるので、予備的に、珪素化合物の添加量、焼成温度、時間を選択し所望の粒子形状が得られる条件を設定すればよい。通常、焼成温度が高い程、焼成雰囲気中の珪素濃度が高い程、粒子成長は速いが、平均一次粒子径約1 μm ~約10 μm 、直径Dに対する高さHの比(D/H)が1~3の比較的球状、或いはサイコロ状の α アルミナは、原料アルミナに対して珪素換算で約0.05重量%~約0.5重量%、好ましくは約0.1重量%~0.2重量%の範囲で、焼成温度800℃~1500℃、1時間~5時間焼成することにより得られる。

【0014】本発明に於いて使用する珪素化合物としては当該分野で珪化剤として使用されているものであれば特に制限されないが、通常、ホウ酸、ホウ酸カルシウム、ホウ酸マグネシウム、ホウ酸ナトリウム等が使用される。尚、珪素化合物存在下での焼成に於いては、フッ素化合物、或いは珪素化合物と併用してもよい。ここに於いてフッ素化合物としては、一次焼成工程で用いたものと同様のものとよく、例えば HF 、 AlF_3 、 CaF_2 、

4

NaF 或いは Na_2AlF_6 等が使用される。また珪素化合物としては NaCl 、 NH_4Cl 等が使用される。珪化剤としてのホウ素及びフッ素の添加量は最終的に得ようとする α -アルミナの粒径により異なるが、通常、一次焼成に際しては、フッ素化合物は原料水酸化アルミニウムに対しFとして約0.05重量%~約0.5重量%、二次焼成に際しては原料アルミナに対し、フッ素化合物はFとして0.1重量%~約0.5重量%、珪素化合物はSiとして0.1重量%~約0.2重量%が望ましい。

【0015】さらに、製品としての α -アルミナとして低ソーダや低ホウ素品が望まれる場合には、従来から公知の方法、例えば、原料として低ソーダの水酸化アルミニウムを使用したり、或いは一次焼成後及び/又は二次焼成後のアルミナに水洗や酸洗を適用することも可能である。

【0016】本発明の実施に際し、フッ素存在下での焼成は焼成後のアルミナの α 化率が10%~100%未満、F含有量が50ppm~3000ppmの範囲になるように焼成することを必須とする。 α 化率とF含有量が上記範囲にない場合には、次工程の珪素化合物存在下での焼成を上記範囲で実施しても、平均一次粒子径が約1 μm ~約10 μm で、結晶のC軸水平方向の結晶成長が促進された直径Dに対する高さHの比(D/H)が1~3で、且つ、粉碎時等に於いて耐チップング性（粒子の破碎に伴う微粒子の生成がない）に優れた α -アルミナは得られない。また、理由は詳らかではないが、一次焼成に於いて、水酸化アルミニウムに珪化剤として珪素化合物単独、或いはフッ素化合物と珪素化合物を併用し、これを焼成し、この条件のまま、あるいは二次焼成を本発明方法の条件と同様にして焼成し α -アルミナを得た場合には、C軸水平方向の結晶成長が促進された肉厚の α -アルミナは得られるものの、耐チップング性の改良効果が見られない。

【0017】

【発明の効果】以上詳述した本発明方法によれば、水酸化アルミニウムをフッ素化合物の存在下、特定状態まで焼成した後、次いで珪素雰囲気下で焼成し α -アルミナを得ると言う比較的、簡単な操作により、平均一次粒子径が約1 μm ~約10 μm でD/Hが1~3と比較的等軸晶形に近い形状を有し、かつ耐チップング性に優れた α -アルミナが得られるもので、スパークプラグやICアルミナ基板用途の脱バインダー特性が要求される用途、さらに凝集粒子による欠陥が問題となるファインセラミック用途、或いは特殊研磨材用途等に好適であり、その産業的価値は頗る大である。

【0018】

【実施例】以下に本発明方法を更に詳細に説明するが、実施例は本発明方法の一実施態様であり、これにより本発明方法を限定されるものではない。尚、本発明方法に於いて水酸化アルミニウムの一次焼成後の α 化率、アル

(4)

特開平6-329412

5

ミナの一次粒子径、BET比表面積、中心粒子径、成形密度、アルミナの結晶形D/H及び耐チップング性は以下の方法により測定した。

【0019】 α 化率：粉末X線回折法（理学電機株式会社製ローターフレックスRAD-BCuK α 線の（116）回折線から求めた）による。

【0020】一次粒子径：BET比表面積から次式に基づき算出した。

一次粒子径 = $6 / \rho \cdot \text{BET}$ （ ρ ：アルミナの真比重3.99 g/cm³）

【0021】BET比表面積：窒素ガス吸着法（日機装株式会社製ベーターソープ自動表面積計モデル4200）により測定した。

【0022】中心粒子径：X線透過法（マイクロメテックス社製 粒度分布測定器セディグラフ5100）により測定した。

【0023】成形密度：試料をボールミルにより粉碎した後金型一軸プレスにより200 kg/cm²で予備成形した後、静水圧プレスで500 kg/cm²で成形し測定サンプルを得た後、この成形体の密度を水銀法にて測定した。

【0024】結晶形D/H：電子顕微鏡写真より単位面積当たりに存在する粒子の直径（D）及び厚み（H）を測定しその平均値を算出した。

【0025】耐チップング性：焼成後の耐チップング性の評価は、3.3リットルのアルミナ製ボットにアルミナ350 g、15 mmφアルミナ製ボール2950 gを封入し回転数80 rpmで24時間乾式ボールミル粉碎により行った後、粉碎前のアルミナのBET比表面積（BET1）と粉碎後のアルミナのBET比表面積（BET2）を測定し、BET2/BET1より粉碎による微粒子の生成程度の指標とした。

【0026】実施例1

バイヤー法により得られた水酸化アルミニウム（二次平均粒子径約80 μ m、Na₂O含有量0.2重量%）にフッ化アルミニウム（AlF₃）を0.6重量%添加、混合した後、高アルミナ質のサヤに入れ小型電気炉にて1100℃、2時間焼成を行った。得られたアルミナの α 化率は40%、BET50.9 m²/g、フッ素含有量は800 ppmであった。次いで一次焼成後のアルミナにH₂BO₃を0.9重量%添加、混合した後、高アルミナ質のサヤに入れ小型電気炉にて1300℃、2時間焼成を行った。得られたアルミナの平均一次粒子径（ μ m）とBET比表面積（BET1、m²/g）、D/Hを測定した後、このアルミナの耐チップング性を測定した。その結果を表1に示す。

【0027】実施例2

実施例1で得られた一次焼成後のアルミナに対し酸化剤としてのAlF₃、0.6重量%とH₂BO₃を0.9重量%をアルミナ中に添加、混合した後、高アルミナ質の

5

サヤに入れ小型電気炉にて1300℃、2時間焼成を行った。得られたアルミナの平均一次粒子径（ μ m）とBET比表面積（BET1、m²/g）、D/Hを測定した後、このアルミナの耐チップング性を測定した。その結果を表1に示す。

【0028】実施例3及び4

一次焼成に於いて酸化剤としてAlF₃、0.1重量%を用い、焼成温度を実施例3は1150℃、実施例4は1200℃とした他は実施例1と同様に一次焼成、二次焼成を実施した。一次焼成後得られたアルミナの α 化率は実施例3は27%、実施例4は81%、BET比表面積は実施例3は28.6 m²/g、実施例4は3.7 m²/g、フッ素含有量は実施例3は130 ppm、実施例4は120 ppmであった。また二次焼成後得られたアルミナの平均一次粒子径（ μ m）とBET比表面積（BET1、m²/g）、D/Hを測定した後、このアルミナの耐チップング性を測定した。その結果を表1に示す。

【0029】比較例1

実施例1で用いたと同じ原料水酸化アルミニウムにAlF₃、0.6重量%を添加、混合した後、高アルミナ質のサヤに入れ小型電気炉にて1300℃、2時間焼成を行った。得られたアルミナの平均一次粒子径（ μ m）とBET比表面積（BET1、m²/g）、D/Hを測定した後、このアルミナの耐チップング性を測定した。その結果を表1に示す。

【0030】比較例2

実施例1で用いたと同じ原料水酸化アルミニウムにH₂BO₃、0.9重量%を添加、混合した後、高アルミナ質のサヤに入れ小型電気炉にて1300℃、2時間焼成を行った。得られたアルミナの平均一次粒子径（ μ m）とBET比表面積（BET1、m²/g）、D/Hを測定した後、このアルミナの耐チップング性を測定した。その結果を表1に示す。

【0031】比較例3

実施例1で用いたと同じ原料水酸化アルミニウムにAlF₃、0.6重量%とH₂BO₃、0.9重量%を添加、混合した後、高アルミナ質のサヤに入れ小型電気炉にて1300℃、2時間焼成を行った。得られたアルミナの平均一次粒子径（ μ m）とBET比表面積（BET1、m²/g）、D/Hを測定した後、このアルミナの耐チップング性を測定した。その結果を表1に示す。

【0032】比較例4

実施例1の方法に於いて、二次焼成時にH₂BO₃を添加しない他は実施例1と同様の方法でアルミナを得た。得られたアルミナの平均一次粒子径（ μ m）とBET比表面積（BET1、m²/g）、D/Hを測定した後、このアルミナの耐チップング性を測定した。その結果を表1に示す。

【0033】比較例5

実施例1の方法に於いて、二次焼成時に H_2O_2 に代
え AlF_3 0.6重量%を添加、混合した他は実施例1
と同様の方法でアルミナを得た。得られたアルミナの平
均一次粒子径(μm)とBET比表面積(BET1、 m^2

g)、D/Hを測定した後、このアルミナの耐チ
ピング性を測定した。その結果を表1に示す。

【0034】

【表1】

	焼成アルミナ				粉碎アルミナ			BET2/ BET1
	BET1 m^2/g	一次粒 子径 μm	D/H	結晶 相	中心 粒子 μm	BET2 m^2/g	成形密 度 g/cm^3	
実施例1	0.55	2.7	2.5	α	2.5	1.9	2.38	3.5
" 2	0.43	3.7	3.0	α	2.8	1.7	2.41	3.7
" 3	0.32	4.7	2.5	α	3.2	1.2	2.42	3.6
" 4	0.74	2.0	1.5	α	1.8	2.4	2.35	3.3
比較例1	0.44	3.4	5.0	α	2.6	2.1	2.40	4.8
" 2	0.50	2.9	2.5	α	2.8	2.1	2.47	4.2
" 3	0.38	4.0	2.5	α	3.3	1.6	2.46	4.3
" 4	0.64	2.3	4.0	α	2.4	2.8	2.40	4.4
" 5	0.42	3.3	3.5	α	2.2	2.3	2.42	5.5